

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 8月 6日

出願番号
Application Number:

特願2001-237925

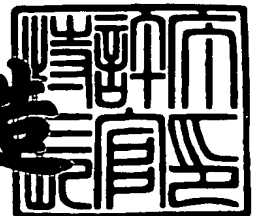
出願人
Applicant(s):

株式会社デンソー
株式会社日本自動車部品総合研究所

2001年 8月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3080174

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1908

【提出日】 平成13年 8月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 21/16

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 田中 政一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 近藤 寿治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 中西 友彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 小池 和彦

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【代理人】

【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-297976

【出願日】 平成12年 9月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105118

【包括委任状番号】 9105130

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック触媒体、セラミック担体とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体に触媒を担持してなるセラミック触媒体であって、上記触媒粒子の平均粒径が 100 nm 以下であることを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 2】 上記触媒粒子の平均粒径が 50 nm 以下である請求項 1 記載のセラミック触媒体。

【請求項 3】 上記細孔が、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも 1 種類からなる請求項 1 または 2 記載のセラミック触媒体。

【請求項 4】 上記微細なクラックの幅が 100 nm 以下である請求項 3 記載のセラミック触媒体。

【請求項 5】 上記細孔の直径あるいは幅が、担持する触媒イオンの直径の 1000 倍以下の直径あるいは幅の細孔を有し、この細孔の数が 1×10^{11} 個/L 以上であることを特徴とする請求項 3 記載のセラミック触媒体。

【請求項 6】 上記基材セラミックがコーディエライトを主成分とし、上記細孔が、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥からなる請求項 3 記載のセラミック触媒体。

【請求項 7】 上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも 1 種類からなり、コーディエライトの単位結晶格子に欠陥を 1 個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上含有する請求項 6 記載のセラミック触媒体。

【請求項 8】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、上記基材セラミックがコーディエライトを主成分とし、コーディエライトの構成元素と置換される金属元素が Fe、Co、Ti、Zr、Ga、Ca、Y、Mo、Ge、W、Ce から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とするセラミック担体。

【請求項 9】 コーディエライトの構成元素のうち、Si の置換元素として Fe、Co、Ga、Mo、W の少なくとも一種を、Al の置換元素として Ti、

Ge、Zr、Moの少なくとも一種を、Mgの置換元素としてFe、Ga、Ge、Mo、Ce、Wの少なくとも一種をそれぞれ用いる請求項8記載のセラミック担体。

【請求項10】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、上記基材セラミックがコーディエライトを主成分とし、コーディエライトの構成元素と置換される金属元素が遷移金属の中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とするセラミック担体。

【請求項11】 上記遷移金属は、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、BaLa、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta、Wから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項10記載のセラミック担体。

【請求項12】 上記多数の細孔が上記基材セラミックの表面に均等に配置されている請求項1ないし11のいずれか記載のセラミック触媒体またはセラミック担体。

【請求項13】 上記多数の細孔が上記基材セラミックの表層部に集中配置されている請求項1ないし11のいずれか記載のセラミック触媒体またはセラミック担体。

【請求項14】 請求項8ないし10記載のセラミック担体に触媒を担持してなるセラミック触媒体。

【請求項15】 上記触媒のうち、上記担体との結合力の弱い触媒粒子が予め除去されている請求項1、3、4、6、12ないし14のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項16】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体を製造するために、上記基材セラミックの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換して、上記細孔となる欠陥を形成する方法であって、上記基材セラミックの出発原料に、上記価数の異なる金属元素の溶液を添加、混合し、成形した後、焼成して上記セラミック担体とすることを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項17】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を

有するセラミック担体の製造するために、上記基材セラミックの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換して、上記細孔となる欠陥を形成する方法であって、上記基材セラミックの成形体を乾燥した後、その表面に上記価数の異なる金属元素を含む塗膜を形成し、焼成して上記セラミック担体とすることを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項 18】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体に触媒を担持してなるセラミック触媒体の製造方法であって、上記触媒粒子を担持した後、化学的、物理的ないし電気・磁氣的な力を加えて上記担体との結合力の弱い触媒粒子を除去することを特徴とするセラミック触媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジンの排ガス浄化用触媒等を使用されるセラミック触媒体、セラミック担体と、それらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

排ガス浄化用触媒として、従来より、高耐熱衝撃性のコーディエライトよりなるモノリス状の担体表面を、 γ -アルミナで被覆（コート）し、貴金属触媒を担持させたものが広く用いられている。コート層を形成するのは、コーディエライトの比表面積が小さく、そのままでは、必要な量の触媒成分を担持させることができないからで、 γ -アルミナのような高比表面積材料を用いて、担体の表面積を大きくしている。

【0003】

しかしながら、担体のセル壁表面を γ -アルミナでコートすることは、重量増加による熱容量増加をまねく。近年、触媒の早期活性化のために、セル壁を薄くして熱容量を下げる事が検討されているが、コート層の形成により、その効果が半減してしまう。また、各セルの開口面積が低下するため圧損が増加する、コーディエライトのみの場合より熱膨張係数が大きくなるといった不具合があった

【0004】

そこで、本発明者等は、先に、比表面積を向上させるためのコート層を形成することなく、必要量の触媒成分を担持可能なセラミック担体を提案した（特願2000-104994）。コーディエライト自体の比表面積を向上させる方法は、従来から検討されているが（例えば、特公平5-50338号公報等）、酸処理や熱処理によりコーディエライトの結晶格子が破壊されて強度が低下するなど、実用的ではなかった。これに対し、特願2000-104994のセラミック担体は、酸素欠陥や格子欠陥のような欠陥や、微細なクラック等、比表面積として測定されない程度の微小な細孔を設けているので、強度を保持しつつ、触媒成分を直接担持させることが可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このセラミック担体に触媒を担持させて、その性能を調べたところ、細孔の形成方法や触媒の担持方法によっては、熱劣化しやすいなど、必ずしも所望の性能が得られないことがあった。そこで、本発明の目的は、優れた触媒性能を長期に渡り発揮可能な、実用性の高いセラミック触媒体とセラミック担体およびその製造方法を見出すことにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体に触媒を担持してなり、上記触媒粒子の平均粒径が100nm以下であることを特徴とする。

【0007】

触媒の劣化は、担体との結合力の弱い粒子が熱振動等により移動、凝集することによって生じる。セラミック担体の微細な細孔に触媒を直接担持する本発明の構成では、微細な細孔内に触媒粒子を確実に保持するために、触媒粒径を小さくすることが有効であり、特に、平均粒径が100nm以下となるようにすると、その移動を阻止する効果が高い。また、微粒化した触媒粒子が担体表面に高分散

することで、触媒性能が向上する。よって、熱劣化を防止して耐熱性を大きく向上させ、高い触媒性能を長期に渡り発揮することができる。

【0008】

請求項2のように、好適には、上記触媒粒子の平均粒径を50nm以下とするのがよく、触媒性能を向上させるとともに、熱劣化を防止する効果が高い。

【0009】

請求項3のように、上記細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなる。これら細孔は、直径または幅が100nm以下と小さく、基材セラミックの強度を保持しつつ、触媒粒子の担持を可能にする。

【0010】

請求項4のように、上記微細なクラックの幅が100nm以下であると、担体強度を確保する上で好ましい。

【0011】

請求項5のように、触媒成分を担持可能とするには、上記細孔が、担持する触媒イオンの直径の1000倍以下の直径あるいは幅を有するとよく、この時、上記細孔の数が、 1×10^{11} 個/L以上であると、従来と同等な量の触媒成分を担持可能となる。

【0012】

請求項6のように、上記基材セラミックは、例えば、コーディエライトを主成分とする耐熱性セラミックが好適に用いられる。この時、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより、酸素欠陥または格子欠陥が形成され、これを上記細孔として利用することができる。

【0013】

この場合、請求項7のように、上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも1種類からなる。そして、コーディエライトの単位結晶格子に上記欠陥を1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上含有すると、従来と同等な量の触媒成分を担持可能となる。

【0014】

請求項8は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、上記基材セラミックがコーディエライトを主成分とし、コーディエライトの構成元素と置換される金属元素がFe、Co、Ti、Zr、Ga、Ca、Y、Mo、Ge、W、Ceから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする。

【0015】

請求項9のように、具体的には、コーディエライトの構成元素のうち、Siの置換元素としてFe、Co、Ga、Mo、Wの少なくとも一種を、Alの置換元素としてTi、Ge、Zr、Moの少なくとも一種を、Mgの置換元素としてFe、Ga、Ge、Mo、Ce、Wの少なくとも一種をそれぞれ用いるとよい。これら特定の構成元素を特定の金属元素で置換させた場合に、熱劣化による性能低下を防止する高い効果が得られる。

【0016】

請求項10は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、上記基材セラミックがコーディエライトを主成分とし、コーディエライトの構成元素と置換される金属元素が遷移金属の中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする。

【0017】

請求項11のように、上記遷移金属としては、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、BaLa、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta、Wから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。これらの金属元素による置換で形成される細孔に、触媒を担持することによって、触媒性能を効果的に発揮できる。

【0018】

請求項12の構成では、上記多数の細孔を、上記基材セラミックの表面に均等に配置する。この時、触媒粒子が担体表面に均一に分散されるので、触媒性能を向上させることができる。

【0019】

請求項13の構成では、上記多数の細孔を、上記基材セラミックの表層部に集

中配置する。表面から深い部位に形成される細孔は、触媒の担持に十分寄与せず、また、担体内に導入されるガスとの接触機会も少ないので、細孔となる欠陥やクラック等を基材セラミックの表層部に集中的に形成することにより、担体表面の触媒担持量を増加し、導入されるガスとの接触機会を増加させて、触媒性能を向上させる。

【0020】

請求項14は、請求項8ないし10記載のセラミック担体に触媒を担持してなるセラミック触媒体である。上述したように、請求項8、9のセラミック担体を用いると、セラミック触媒体の性能向上に効果的であり、特に、請求項10のセラミック担体を用いると熱劣化を抑制する効果が大きい。

【0021】

請求項15の構成では、請求項1、3、4、6、12ないし14のいずれか記載のセラミック触媒体において、担持される上記触媒のうち、上記担体との結合力の弱い触媒粒子を予め除去する。結合力の弱い触媒粒子を除去することで、触媒粒子の移動を抑制し、触媒性能の低下が抑制されて、初期性能を維持することができる。

【0022】

請求項16は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体を製造する方法であって、上記基材セラミックの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換して形成した欠陥を上記細孔とする。この際、上記基材セラミックの出発原料に、上記価数の異なる金属元素の溶液を添加、混合し、成形した後、焼成して上記セラミック担体とする。置換元素の添加を溶液を用いて行くと、置換元素がイオンで添加されるので、小粒径化が可能であり、かつ高分散することができ、触媒性能を大きく向上させる。

【0023】

請求項17は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体の製造方法で、上記基材セラミックの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成した欠陥を上記細孔とする。この際、上記基材セラミックの成形体を乾燥した後、その表面に上記価数の異なる金属元

素を含む塗膜を形成し、焼成して上記セラミック担体とする。置換元素の添加を上記基材セラミックの原料調製時に行う代わりに、成形体を乾燥した後、表面に上記価数の異なる金属元素を含む溶液を塗布することもできる。この塗膜は、焼成時に反応して細孔となる欠陥を形成する。

【0024】

請求項18は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体に、触媒を担持してなるセラミック触媒体の製造方法で、上記触媒粒子を担持した後、化学的、物理的ないし電気・磁氣的な力を加えて上記担体との結合力の弱い触媒粒子を除去する。担持した触媒のうち、結合力が弱く熱振動等により移動しやすい触媒粒子を予め除去しておけば、安定した触媒性能を長期間維持することができ、性能が向上する。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明では、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体を用い、このセラミック担体に、触媒を担持して、セラミック触媒体とする。セラミック担体の基材には、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーディエライトを主成分とするセラミックが好適に用いられ、これをハニカム構造に成形してセラミック担体とする。コーディエライト以外にも、アルミナ、スピネル、チタン酸アルミニウム、炭化珪素、ムライト、シリカーアルミナ、ゼオライト、ジルコニア、窒化珪素、リン酸ジルコニウム等のセラミックを用いることができる。また、ハニカム構造体に限らず、ペレット状、粉体状、フォーム体状、中空繊維状、繊維状等、他の形状とすることもできる。

【0026】

セラミック担体は、基材セラミックの表面に、触媒を直接担持可能な多数の細孔を有している。この細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥（酸素欠陥または格子欠陥）、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなり、 γ -アルミナ等の高比表面積のコート層を形成することなく、触媒成分を担持可能とする。担持される

触媒成分イオンの直径は、通常、0.1 nm程度であるので、コーディエライトの表面に形成される細孔は、直径あるいは幅が、0.1 nm以上であれば、触媒成分イオンを担持可能であり、セラミックの強度を確保するには、細孔の直径あるいは幅が触媒成分イオンの直径の1000倍（100 nm）以下で、できるだけ小さい方が好ましい。好ましくは、1～1000倍（0.1～100 nm）とする。細孔の深さは、触媒成分イオンを保持するために、その直径の1/2倍（0.05 nm）以上とすることが好ましい。この大きさに、従来と同等な量の触媒成分（1.5 g/L）を担持可能とするには、細孔の数が、 1×10^{11} 個/L以上、好ましくは 1×10^{16} 個/L以上、より好ましくは 1×10^{17} 個/L以上であるとよい。

【0027】

セラミック表面に形成される細孔のうち、結晶格子の欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥（金属空格子点と格子歪）がある。酸素欠陥は、セラミック結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。格子欠陥は、セラミック結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。

【0028】

具体的には、コーディエライトハニカム構造体が、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類を単位結晶格子に1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上、好ましくは、 $4 \times 10^{-5}\%$ 以上含有する、あるいは、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類をコーディエライトの単位結晶格子当たり 4×10^{-8} 個以上、好ましくは、 4×10^{-7} 個以上含有すると、セラミック担体の細孔の数が上記所定数以上となる。次にこの細孔の詳細と形成方法について説明する。

【0029】

結晶格子に酸素欠陥を形成するには、特願2000-104994に記載したように、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂し

た後、焼成する工程において、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成することにより、焼成雰囲気または出発原料中の酸素を不足させるか、③酸素以外のセラミックの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する方法が採用できる。コーディエライトの場合、構成元素は、 $\text{Si} (4+)$ 、 $\text{Al} (3+)$ 、 $\text{Mg} (2+)$ と正の電荷を有するので、これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有する $\text{O} (2-)$ を放出し、酸素欠陥が形成される。

【0030】

また、格子欠陥については、④酸素以外のセラミック構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換することにより形成できる。コーディエライトの構成元素である Si 、 Al 、 Mg の少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有する $\text{O} (2-)$ を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子歪が形成される。あるいは、電気的中性を維持するために、 Si 、 Al 、 Mg の一部を放出し、空孔が形成される。この場合の焼成雰囲気は、大気雰囲気として、酸素が十分に供給されるようにする。なお、これら欠陥の大きさは数オングストローム以下と考えられるため、窒素分子を用いたBET法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない。

【0031】

コーディエライトの構成元素と置換される金属元素としては、遷移金属、例えば、 Ca 、 Ti 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Sr 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 In 、 Sn 、 Ba 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Hf 、 Ta 、 W から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。具体的には、コーディエライトの構成元素のうち、 Si の置換元素として Fe 、 Co 、 Ga 、 Mo 、 W の少なくとも一種を、 Al の置換元素として Ti 、 Ge 、 Zr 、 Mo の少

なくとも一種を、Mgの置換元素としてFe、Ga、Ge、Mo、Ce、Wの少なくとも一種をそれぞれ用いるとより好ましい。これら特定の構成元素を特定の金属元素で置換させた場合に、熱劣化による性能低下を防止する高い効果が得られる。

【0032】

酸素欠陥および格子欠陥の数は、コーディエライトハニカム構造体中に含まれる酸素量と相関があり、上記した必要量の触媒成分の担持を可能とするには、酸素量が47重量%未満（酸素欠陥）または48重量%より多く（格子欠陥）なるようにするのがよい。酸素欠陥の形成により、酸素量が47重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.2より少なくなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は16.99より小さくなる。また、格子欠陥の形成により、酸素量が48重量%より多くなると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.6より多くなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は16.99より大きくまたは小さくなる。

【0033】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミック表面の微細なクラックは、コーディエライトハニカム構造体に、熱衝撃または衝撃波を与えることによって、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数形成される。ハニカム構造体の強度を確保するためには、クラックは小さい方がよく、幅が約100nm以下、好ましくは約10nm程度ないしそれ以下であるとよい。

【0034】

熱衝撃を与える方法としては、コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライトハニカム構造体内に、コーディエライト結晶相およびアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライトハニカム構造体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差（熱衝撃温度差）

が約80℃以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム構造体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約900℃以下とするのがよい。

【0035】

コーディエライトハニカム構造体において、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。微細なクラックの発生量は、アモルファス相の量によって制御でき、アモルファス相の形成に寄与すると考えられる原料中の微量成分（アルカリ金属元素やアルカリ土類金属等）を、通常量以上添加することによって、クラックの発生量を増加することができる。また、熱衝撃の代わりに、超音波や振動等の衝撃波を与えることもでき、コーディエライト構造内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなった時に、微細なクラックが発生する。この場合の微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギーにより制御できる。

【0036】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミックを構成する元素の欠損は、液相法によりコーディエライト構成元素や不純物が溶出することによって形成される。例えば、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属またはアモルファス相自身が、高温高压水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成され、これら元素の欠損が細孔となって、触媒を担持可能とする。または、気相法により、化学的または物理的に欠損を形成することもできる。例えば、化学的方法としてはドライエッチングが、物理的方法としてはスパッタエッチングが挙げられ、エッチング時間や供給エネルギー等により、細孔量を制御できる。

【0037】

このようにして細孔を表面に多数形成したセラミック担体に、触媒成分を直接担持させたセラミック触媒体は、例えば、エンジンの排ガス浄化触媒等に好適に用いられる。この場合、触媒成分としては、通常、Pt、Pd、Rh等の貴金属触媒が使用される。CeO₂等を助触媒として用いることも、もちろんできる。触媒成分を担持させるための溶媒は水でもよいが、本発明のセラミック担体に形成される欠陥やクラック等の細孔が微細であるため、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えばエタノール等のアルコール系溶媒を用いるとより好ましい。水のように表面張力の大きい溶媒は、細孔内に浸透しにくいため、細孔を十分に活用できない場合があるが、表面張力の小さな溶媒を用いることで、微細な細孔内にも入り込むことができ、細孔を十分に活用して、0.5 g/L以上の触媒成分を担持することが可能である。

【0038】

ここで、セラミック触媒体の触媒性能を向上させ、また、熱劣化を抑制して耐熱性を向上させるには、担持される触媒粒子を微粒化するとよい。触媒の劣化は、担体との結合力の弱い粒子が熱振動等により移動し、凝集することによって生じるが、セラミック担体表面の微細な細孔に触媒を直接担持する本発明の構成では、担体表面が比較的平坦で触媒粒子間が距離が短くなりやすく、あるいは、結合力の弱い粒子が移動する際に、近接する触媒粒子を動かして劣化が進行しやすくなる。そこで、触媒粒子を微粒化して高分散させるとともに、その大部分が細孔内に確実に保持されるようにすることで、触媒性能を高め、かつ劣化を抑制できる。具体的には、触媒粒子の平均粒径が100 nm以下、好ましくは50 nm以下となるようにすると、担持された粒子はほとんどが細孔内に嵌まって動かない状態となる。より好ましくは、平均粒径が10ないし35 nmの範囲とする。また、触媒粒子の粒径分布が正規分布に近く、粒径のばらつきが小さいほどよい。

【0039】

触媒粒子の粒径は、セラミック担体に触媒成分を担持し、焼付ける際の温度を調整することによって、制御することができる。図1(a)は、コーディエライ

トハニカム構造体の構成元素である A l の一部を W で置換して細孔となる欠陥を形成したセラミック担体に、P t と R h を担持し、異なる温度で焼付けた時の粒径分布を示したものである。セラミック担体は、タルク、カオリン、アルミナ等のコーディエライト化原料のうち、A l 源の 1 0 重量%を価数の異なる W 化合物で置換し、バインダー等を添加して混練したものをハニカム状に成形し、乾燥（9 0℃、6 時間）した後、1 3 0 0℃以上で、2、5 時間焼成して得た。これを P t と R h を含む溶液に浸漬、乾燥させた後、6 0 0℃または 8 0 0℃で焼付けたものについて、それぞれの粒径分布を、従来の 3 元触媒（ γ -アルミナコート層に触媒を担持させたもの）と比較して示した。触媒担持量は、焼付け温度 6 0 0℃のものが P t : 1. 8 g/L、R h : 0. 3 g/L であり、焼付け温度 8 0 0℃のものが P t : 2. 1 g/L、R h : 0. 3 g/L であった。

【 0 0 4 0 】

図 1. (a) のように、焼付け温度 8 0 0℃のものは、粒径が大きい粒子が多くなり、ばらつきも大きい。焼付け温度 6 0 0℃のものは、3 0 n m 付近をピークとする正規分布を示し、1 0 0 n m を越える粒子はほとんどない。従来の 3 元触媒（焼付け温度 8 0 0℃）は、焼付け温度 6 0 0℃のものに近い粒径分布を示している。図 1 (b) は、焼付け温度と触媒粒径（平均粒子径）の関係を調べた結果で、6 0 0℃付近で最も触媒粒径が小さくなり、6 0 0℃以上では焼付け温度が高い程、触媒粒径が大きくなる傾向にある。6 0 0℃より低くても触媒粒径が大きくなる。図 1 (a)、(b) から、焼付け温度を 8 0 0℃より低い範囲で適宜選択することで、触媒粒子の平均粒径が 1 0 0 n m 以下の所望の大きさに調整可能であることがわかる。

【 0 0 4 1 】

図 1 (c) は、このようにして調整した触媒平均粒子径と浄化性能の関係を調べた結果である。ここで、5 0 % 浄化温度は浄化性能を評価する指標となるもので、図 2 のように、浄化性能評価用のセラミック触媒体のサンプル（サイズ ϕ 1 5 \times L 1 0 m m）を排気管内に配置し、H C（炭化水素）を含むモデルガスを導入するとともに、サンプルの温度を徐々に上げていき、以下に示す計算式から H C 浄化率を求めた。この H C 浄化率が 5 0 % となる温度を 5 0 % 浄化温度とした

$$\text{HC 浄化率} = \frac{[\text{入 HC の炭素量} - \text{出 HC の炭素量}]}{[\text{入 HC の炭素量}]} \times 100$$

【 0 0 4 2 】

図 1 (c) から、触媒平均粒子径が小さい程、浄化性能が向上しており、触媒平均粒子径 100 nm 以下で、50% 浄化温度が 300℃ 以下、平均粒子径 50 nm 以下で、50% 浄化温度が 200℃ 以下となっている。特に、10～35 nm の範囲で 50% 浄化温度が低くなっていることが分かる。このように、触媒粒径を小さくすることで、触媒粒子が熱振動して移動したり、他の触媒粒子を動かしたりすることが抑制される。よって、凝集を生じにくくして、浄化性能を向上できる。

【 0 0 4 3 】

ただし、図 1 (b) のように、1000℃、24 時間の熱劣化試験を行うと、粒径がやや大きくなる傾向が見られ、わずかに含まれる大径粒子や、結合力の小さい粒子が動いているためと推測される。そこで、好ましくは、触媒担持後に、このような結合力の小さい粒子（例えば、0.1 eV 以下（1000℃ 以下））を、化学的、物理的ないし電気・磁氣的な力を加えて、予め、除去する。具体的には、酸処理、電気処理、磁気処理、振動、圧力等を加える方法が採用される。これら処理により、熱劣化の抑制効果を高めて初期性能を維持することができ、耐熱性が向上する。これに対し、従来の 3 元触媒は、セラミック担体をコートする γ-アルミナそのものが相変化して劣化するため、図 1 (b) のように、熱劣化試験前後の触媒粒径変化が大きく、これら処理や触媒粒径の制御によっても、熱劣化を防止することは難しい。

【 0 0 4 4 】

ここで、セラミック担体に細孔となる欠陥を形成するための置換元素について検討する。上記図 1 の浄化性能評価には、コーディエライトの構成元素である Al を W で置換したセラミック担体を用いたが、図 3 のように、W の代わりに Al を Ge、Mo で置換したもの、Si を Fe、Ga、Ca、Y で置換したもの、Mg を Fe、Ga、Ge、Mo、W、Ce で置換したもの（いずれも置換割合は 1

0重量%)を同様の方法で作製し、初期性能および熱劣化後の浄化性能と、これらの差(劣化温度幅 ΔT)を併記した。その結果、初期性能はいずれもほぼ同等で、良好な浄化性能が得られ、さらに、置換元素によって劣化温度幅 ΔT に違いが見られた。特に、熱劣化による性能低下を小さくするには、Siの置換元素としてGaを、Alの置換元素としてMoを、Mgの置換元素としてGe、W、Ceの少なくとも一種をそれぞれ用いるとよく、 ΔT を70℃前後ないしそれ以下とすることができる。

【0045】

また、触媒成分を担体表面全体に高分散させるには、細孔となる欠陥をセラミック担体表面に均等に配置されるようにするとよい。多数の欠陥を均一間隔で均一分散させるには、コーディエライト原料を調製する際に、置換元素の化合物を粉末混合せず、溶液状で添加、混合する。例えば、タルク、カオリン、アルミナ等のコーディエライト化原料のうち、Al源の一部をWで置換する場合には、W化合物としてメタタングステン酸アンモニウム水溶液等の水性溶液を用い、バインダーとともに、原料に添加、混練してハニカム状に成形する。これを、90℃で6時間、乾燥したものを、1300℃以上で、2、5時間焼成すればよい。このように溶液を用いると、粒子混合に比べイオン添加になるため、全て原子レベルでの高分散になり、細孔となる欠陥がより均等に形成される。

【0046】

セラミック担体に形成される欠陥を、担体表層部に集中配置させると、細孔をより有効に利用することができる。金属元素の置換により欠陥を形成して細孔とする場合には、触媒成分の担持に寄与する欠陥は、担体表面に開口している欠陥のみとなる。よって、欠陥は担体表層部にのみ形成されていればよく、このためには、図4(a)のように、置換元素の化合物をセラミック担体の焼成前に添加する。つまり、コーディエライト原料を調製する際に、置換元素の化合物を添加せず、混練、成形して、乾燥した後、その表面に、置換元素の化合物、例えば、 WO_3 を含む溶液を塗布して塗膜を形成し、一括焼成すればよい。具体的には、図4(b)のように、 WO_3 とドライソルベントの混合液(懸濁液)に成形後の乾燥体を浸漬し、エアブローした後、焼成炉で焼成する。焼成により、塗膜を形

成した表面から反応が始まるので、基材セラミックの表層部に効率よく、多数の欠陥を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) は焼付け温度と触媒粒径分布の関係を、(b) は焼付け温度と触媒粒径の関係を、(c) は触媒平均粒子径と 5 0 % 浄化温度の関係を、それぞれ示す図である。

【図 2】

浄化性能を評価するための試験方法を示す図である。

【図 3】

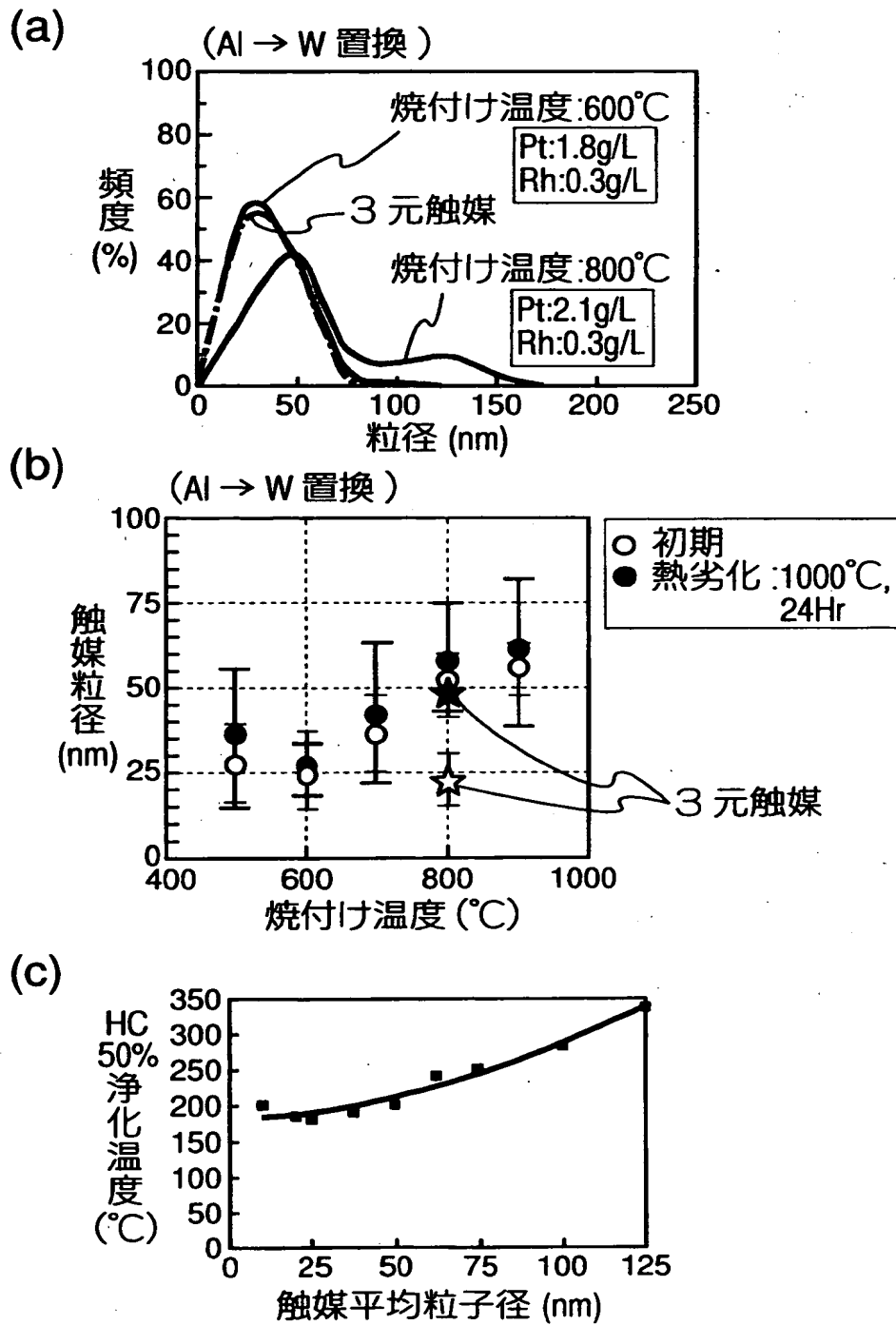
置換元素と 5 0 % 浄化温度の関係を示す図である。

【図 4】

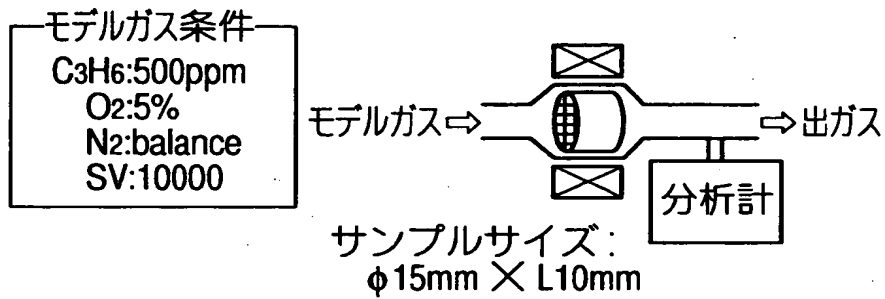
(a) は担体表層部に細孔を集中配置させる場合の、セラミック担体製作工程を示す図、(b) は担体表層部に置換元素を含む塗膜を形成する工程の詳細を示す図である。

【書類名】 図面

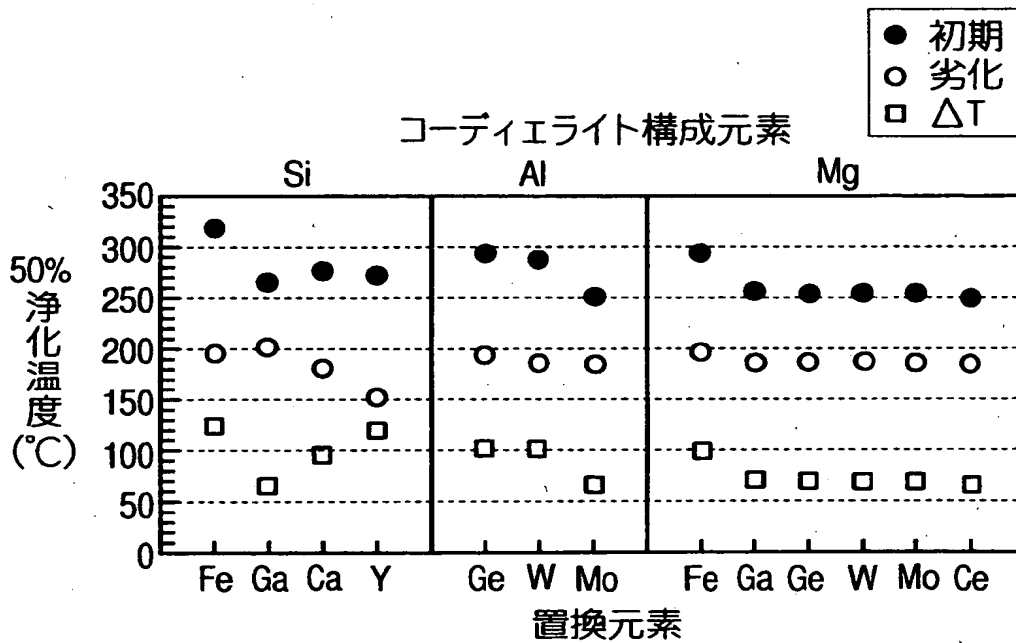
【図 1】



【図 2】

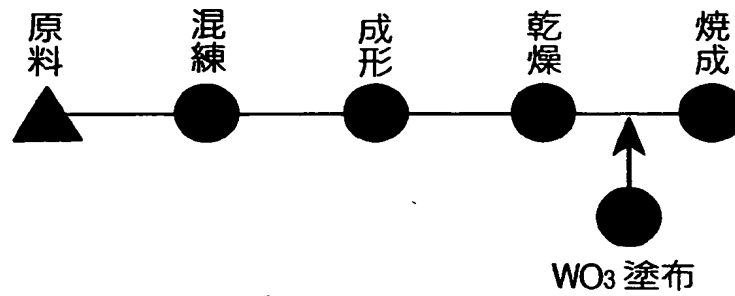


【図 3】

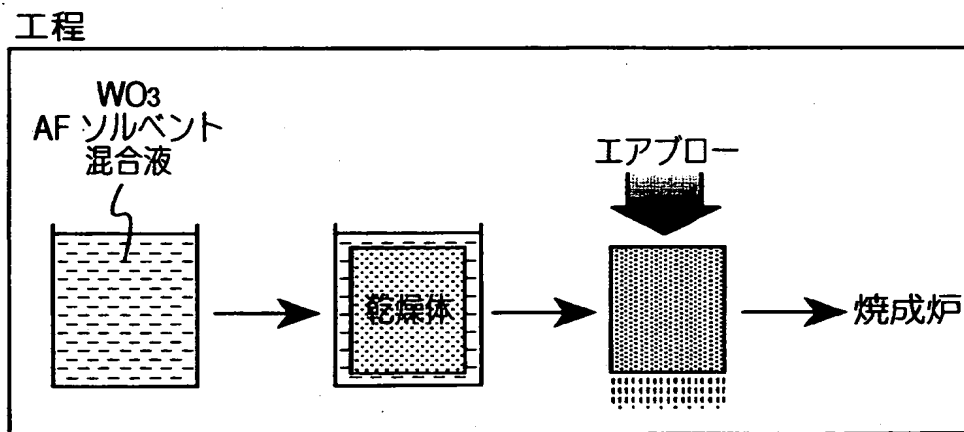


【図 4】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒成分を直接担持可能なセラミック担体の触媒性能を向上させ、熱劣化等を防止して、耐久性を高める。

【解決手段】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体に、触媒を担持してセラミック触媒体とする際に、触媒粒子の平均粒径が100以上、好ましくは50nm以上となるようにする。微粒化により触媒粒子を高分散させるとともに、微細な細孔内に確実に保持して、熱振動等による凝集、劣化を抑制する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地
氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所